

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/102113 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 11/80**,
H01L 51/20, C09K 11/08

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE03/01749**

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2003 (28.05.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 23 988.6 29. Mai 2002 (29.05.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH**
[DE/DE]; Wernerwerkstrasse 2, 93040 Regensburg
(DE). **PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR**

ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE];
Hellabrunner Strasse 1, 81543 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für **US**): **JERMANN, Frank**
[DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 98, 81739 München
(DE). **ROSSNER, Wolfgang** [DE/DE]; Dekan-Im-
minger-Strasse 25, 83607 Holzkirchen (DE). **ZACHAU,**
Martin [DE/DE]; Pfarrer-Unsin-Strasse 17, 82269
Geltendorf (DE). **ZORNIK, Markus** [DE/DE];
Karl-Marx-Ring 43, 81735 München (DE).

(74) Anwalt: **POKORNY, Gerd**; c/o Osram GmbH, Postfach
22 16 34, 80506 München (DE).

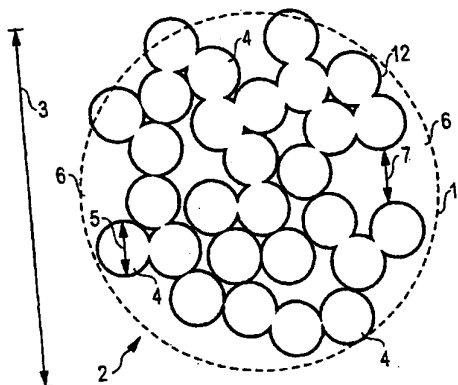
(81) Bestimmungsstaaten (national): **DE, JP, US.**

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **LUMINESCENT POWDER, METHOD FOR PRODUCING THE LUMINESCENT POWDER AND LUMINESCENT
BODY PROVIDED WITH LUMINESCENT POWDER**

(54) Bezeichnung: **LEUCHTSTOFFPULVER, VERFAHREN ZUM HERSTELLEN DES LEUCHTSTOFFPULVERS UND
LEUCHTSTOFFKÖRPER MIT DEM LEUCHTSTOFFPULVER**



WO 03/102113 A1 (57) Abstract: The luminescent powder (1) comprises luminescent particles (2) having an average luminescent particle size (3) selected from a range starting from 0.1 μm , inclusive, to 5.0 μm , inclusive, and is characterized in that the luminescent particles comprise primary particles (4) having an average primary particle size (5) selected from a range starting from 0.1 μm , inclusive, to 1.0 μm , inclusive. The primary particles, which consist of, for example, an yttrium-aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) doped with cerium, are agglomerated to form the luminescent particles. The method for producing the luminescent powder comprises the following steps: a) providing at least one precursor of the primary particles; b) preparing the primary particles from the precursor of the primary particles; and c) forming the luminescent particles of the luminescent powder from the primary particles. The precursor for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ is, for example, a powder mixture consisting of hydroxides. In order to prepare the precursor, the hydroxides are precipitated out of a sulfuric acid metal-containing solution by adding a basic ammonia solution drop-by-drop. The precipitate is dried and subsequently calcined thereby forming primary particles and simultaneously agglomerating them to form the luminescent particles of the luminescent powder.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Das Leuchtstoffpulver (1) weist Leuchtstoffpartikel (2) mit einer aus dem Bereich von einschliesslich 0,1 µm bis einschliesslich 5,0 µm ausgewählten mittleren Leuchtstoffpartikelgrösse (3) auf und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Leuchtstoffpartikel Primärpartikel (4) mit einer aus dem Bereich von einschliesslich 0,1 µm bis einschliesslich 1,0 µm ausgewählten mittleren Primärpartikelgrösse (5) aufweisen. Die Primärpartikel, die beispielsweise aus einem mit Cer dotierten Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$) bestehen, sind zu den Leuchtstoffpartikeln agglomcrt. Das Verfahren zum Herstellen des Leuchtstoffpulvers weist folgende Schritte auf: a) Bereitstellen mindestens einer Vorstufe der Primärpartikel, b) Erzeugen der Primärpartikel aus der Vorstufe der Primärpartikel und c) Bilden der Leuchtstoffpartikel des Leuchtstoffpulvers aus den Primärpartikeln. Die Vorstufe für $Y_3Al_5O_{12}$ ist beispielsweise eine Pulvermischung aus Hydroxiden. Zum Bereitstellen der Vorstufe werden die Hydroxide aus einer schwefelsauren metallhaltigen Lösung durch eine tropfenweise Zugabe einer basischen Ammoniaklösung gefällt. Der Niederschlag wird getrocknet und anschliessend kalziniert, wobei sich die Primärpartikel bilden und gleichzeitig zu den Leuchtstoffpartikeln des Leuchtstoffpulvers verklumpem.

Titel:

Leuchtstoffpulver, Verfahren zum Herstellen des
Leuchtstoffpulvers und Leuchtstoffkörper mit dem
5 Leuchtstoffpulver

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft ein Leuchtstoffpulver, das
Leuchtstoffpartikel mit einer aus dem Bereich von
einschließlich $0,1 \mu\text{m}$ bis einschließlich $5,0 \mu\text{m}$ ausgewählten
mittleren Leuchtstoffpartikelgröße aufweist. Daneben wird ein
Verfahren zum Herstellen des Leuchtstoffpulvers und ein
Leuchtstoffkörper mit dem Leuchtstoffpulver angegeben.

15

Stand der Technik

Ein derartiges Leuchtstoffpulver und ein Verfahren zu dessen
Herstellung ist aus I. Matsubara et al., Materials Research
20 Bulletin 35 (2000), S. 217-224 bekannt. Die
Leuchtstoffpartikel weisen eine mittlere
Leuchtstoffpartikelgröße von mindestens $1 \mu\text{m}$ auf. Die
Leuchtstoffpartikel bestehen aus einem mit Chrom dotierten
Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Chrom ist beispielsweise
25 zu 0,5 mol % enthalten. Chrom stellt dabei eine optisch
aktive Komponente des Granats dar. Chrom absorbiert
Anregungslicht und emittiert nach Anregung Emissionslicht
(Lumineszenz). Das im Granat enthaltene Chrom kann auch mit
Hilfe von Elektronen zur Lumineszenz angeregt werden. So wird
30 das bekannte Leuchtstoffpulver beispielsweise in einem
Leuchtschirm (Leuchtstoffkörper) einer Kathodenstrahlröhre
eingesetzt.

Das Herstellen des bekannten Leuchtstoffs erfolgt mit Hilfe
35 einer sogenannten heterogenen Fällung. Dazu werden
Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) und Harnstoff in destilliertem
Wasser gelöst. Die Lösung wird bei einer Temperatur von 80-

90°C für eine Dauer von zwei Stunden kontinuierlich gerührt. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Der erhaltene Niederschlag wird mit destilliertem Wasser und Isopropanol gewaschen und bei einer Temperatur von 120°C einen Tag lang getrocknet. Das Aluminiumhydroxid wird in destilliertem Wasser suspendiert. Um eine Agglomeratbildung des Aluminiumhydroxidpulvers zu vermeiden, wird kräftig gerührt und Harnstoff zugegeben. Stöchiometrische Mengen von Yttriumsulfat ($\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$) und Chromsulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) werden ebenfalls in destilliertem Wasser gelöst. Danach werden die Suspensionen und die Lösung miteinander vermischt und für eine Stunde auf 80-90°C erhitzt. Der dabei erhaltene Niederschlag wird mit destilliertem Wasser und Isopropanol gewaschen, zentrifugiert und bei 120°C über Nacht getrocknet. Abschließend wird das erhaltene Pulver bei 900°C - 1700°C in Gegenwart von Luft zwei Stunden lang kalziniert. Es wird ein mit Chrom dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat erhalten, das eine relativ hohe Lumineszenzeffizienz aufweist.

Da das mit diesem Verfahren hergestellte Leuchtstoffpulver aus Leuchtstoffpartikeln besteht, die jeweils eine Schicht aufweisen, die einige Zehntel μm dick ist und die nicht zur Lumineszenz beiträgt (tote Schicht), müssen die Leuchtstoffpartikel für die hohe Lumineszenzeffizienz eine mittlere Leuchtstoffpartikelgröße von mindestens 1 μm aufweisen. Ein typischer Durchmesser der Leuchtstoffpartikel beträgt im Durchschnitt 1 μm . Dies bedeutet aber, dass Herstellungsparameter des Verfahrens sehr genau eingestellt werden müssen, damit das resultierende Leuchtstoffpulver die hohe Lumineszenzeffizienz aufweist.

Weitere Verfahren zur Herstellung derartiger Leuchtstoffpulver sind in EP-A 353 926, DE-A 27 39 437, DE-A 29 37 428, US-A 4 180 477 und US-A 4 350 559 beschrieben.

Offenbarung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Leuchtstoffpulver mit einer hohen Lumineszenzeffizienz und ein einfaches und effizientes Verfahren dessen Herstellung anzugeben. Eine weitere Aufgabe ist es insbesondere, eine hocheffiziente LED, die Leuchtstoffpulver zur Konversion der Primärstrahlung nützt, bereitzustellen.

- 10 Zur Lösung der einen Aufgabe wird ein Leuchtstoffpulver angegeben, das Leuchtstoffpartikel mit einer aus dem Bereich von einschließlich $0,1 \mu\text{m}$ bis einschließlich $5,0 \mu\text{m}$ ausgewählten mittleren Leuchtstoffpartikelgröße aufweist. Das Leuchtstoffpulver ist dadurch gekennzeichnet, dass die
- 15 Leuchtstoffpartikel Primärpartikel mit einer aus dem Bereich von einschließlich $0,1 \mu\text{m}$ bis einschließlich $1,5 \mu\text{m}$ ausgewählten mittleren Primärpartikelgröße aufweisen. Insbesondere ist bei der mittleren Leuchtstoffpartikelgröße ein bevorzugter Wert für die Untergrenze $0,2 \mu\text{m}$, besonders
- 20 bevorzugt $0,5 \mu\text{m}$. Ein bevorzugter Wert für die Obergrenze ist $1,0 \mu\text{m}$.

- Zur Lösung der anderen Aufgabe wird ein Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffpulvers angegeben, das folgende
- 25 Schritte aufweist:
- a) Bereitstellen mindestens einer Vorstufe der Primärpartikel,
 - b) Erzeugen der Primärpartikel aus der Vorstufe der Primärpartikel und
 - 30 c) Bilden der Leuchtstoffpartikel des Leuchtstoffpulvers aus den Primärpartikeln.

Darüber hinaus wird ein Leuchtstoffkörper angegeben, der ein derartiges Leuchtstoffpulver zum Umwandeln eines

35 Anregungslichts in ein Emissionslicht aufweist. Das Emissionslicht, das als Lumineszenz bezeichnet wird, kann sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz umfassen. Der

- Leuchtstoffkörper kann dabei nur aus dem Leuchtstoffpulver bestehen. Denkbar ist auch, dass sich das Leuchtstoffpulver in einer für das Anregungs- und Emissionslicht transparenten Matrix des Leuchtstoffkörpers befindet. Ebenso kann das Leuchtstoffpulver als Schicht auf dem Leuchtstoffkörper aufgetragen sein. Der Leuchtstoffkörper ist beispielsweise ein LED (Light Emitting Diode)-Konverter oder ein eingangs erwähnter Leuchtschirm einer Kathodenstrahlröhre.
- 10 Es hat sich gezeigt, dass ein Leuchtstoffpulver mit einer sehr hohen Lumineszenzeffizienz erhalten wird, wenn die Leuchtstoffpartikel aus kleinen, zur Lumineszenz beitragenden Primärpartikeln gebildet sind. Die Primärpartikel sind in einer Ausführungsform separiert, in einer anderen Ausführungsform im Sinne eines Aggregats fest miteinander verbunden (Sekundärpartikel). Beide Formen können u.U. Agglomerate bilden. Im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik tritt bei sorgfältiger Wahl der Primärpartikeldurchmesser nicht das Problem auf, dass die Leuchtstoffpartikel eine mehr oder weniger dicke tote Schicht aufweisen, die nicht zur Lumineszenzeffizienz beiträgt. Auch die einzelnen Primärpartikel weisen nahezu keine tote Schicht auf.
- 25 Die Leuchtstoffpartikel weisen vorzugsweise eine sphärische (kugelförmige) Gestalt auf.
- In einer besonderen Ausgestaltung bestehen die Leuchtstoffpartikel im Wesentlichen, insbesondere zu mindestens 80 %, nur aus den Primärpartikeln. Dies bedeutet, dass überwiegend keine weiteren, von den Primärpartikeln unterschiedlichen Partikel vorhanden sind.
- 35 Die Primärpartikel tragen entsprechend ihrer Zusammensetzung zur Lumineszenzeffizienz des Leuchtstoffpulvers bei. Die Primärpartikel können dabei voneinander abweichende Zusammensetzungen aufweisen.

Insbesondere können jetzt die Primärpartikel im Wesentlichen eine einzige Phase bilden. Dies bedeutet, dass die Primärteilchen einheitlich eine besonders erwünschte Zusammensetzung mit den gleichen (photo-)physikalischen Eigenschaften aufweisen.

Beispielsweise könnten bei dem binären System Aluminiumoxid-Yttriumoxid ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$), im Gegensatz zum Merkmal dieser Weiterbildung der Erfindung, neben der photophysikalisch aktiven Phase Yttrium-Aluminium-Granat weitere, nicht zur Lumineszenzeffizienz beitragende Phasen, die eigentlich unerwünscht sind, vorhanden sein. Solche Phasen weisen beispielsweise die Zusammensetzungen YAlO_3 oder $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ auf. Vorzugsweise weisen die Primärpartikel einen Granat auf. Der Granat weist insbesondere eine Zusammensetzung $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ auf, wobei A und B dreiwertige Metalle sind. Vorzugsweise ist der Granat ein Yttrium-Aluminium-Granat mit der Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Seine Leuchtstoffeigenschaft erhält der Granat dadurch, dass der Granat dotiert ist. Insbesondere weisen daher die Primärteilchen mindestens eine Dotierung mit einem Seltenerdmetall auf. Das Seltenerdmetall ist insbesondere aus der Gruppe Cer und/oder Gadolinium (Gd) und/oder Lanthan (La) und/oder Terbium (Tb) und/oder Praseodym (Pr) und/oder Europium (Eu) ausgewählt. Pr und Eu eignen sich insbesondere auch für die Kodotierung, beispielsweise zusammen mit Ce. Weitere Dotierungen, beispielsweise eine Übergangsmetall-dotierung mit Chrom (Cr), oder Mischungen von Dotierungen sind ebenfalls denkbar.

In einer weiteren besonderen Ausgestaltung weisen die Leuchtstoffpartikel Poren auf mit einer aus dem Bereich von einschließlich $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis einschließlich $1,0\text{ }\mu\text{m}$ ausgewählten mittleren Porengröße. Insbesondere beträgt die mittlere Porengröße etwa $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Dadurch ergibt sich insbesondere eine

Leuchtstoffpartikeldichte der Leuchtstoffpartikel, die aus dem Bereich von einschließlich 40% bis einschließlich 70% einer theoretischen Dichte ausgewählt ist.

5 Nachfolgend wird ein bevorzugtes Herstellungsverfahren beschrieben. Zum Herstellungsverfahren wird die Vorstufe insbesondere aus der Gruppe Metallhydroxid und/oder Metalloxid ausgewählt. Im Fall des Yttrium-Aluminium-Granats werden beispielsweise Aluminiumhydroxid und Yttriumoxid
10 eingesetzt.

Insbesondere wird zum Bereitstellen der Vorstufe ein chemisches Fällern der Vorstufe aus einer Metallsalzlösung des Metallsalzes durchgeführt.

15 Vorzugsweise wird das Metallsalz aus der Gruppe Metallhalogenid oder Metallsulfat ausgewählt. Das Metallhalogenid ist beispielsweise ein Metallchlorid. Vorzugsweise werden eine saure Metallsalzlösung und zum
20 Fällern ein basisches Fällungsreagenz verwendet. Zur Erzeugung der feinen Primärteilchen wird insbesondere das basische Fällungsreagenz tropfenweise zur sauren Metallsalzlösung oder die saure Metallsalzlösung tropfenweise zum basischen Fällungsreagenz gegeben. Insbesondere wird als saure
25 Metallsalzlösung eine schwefelsaure Metallsalzlösung verwendet. Als basisches Fällungsreagenz wird dabei insbesondere eine Ammoniaklösung verwendet. Darunter ist eine Lösung zu verstehen, bei der direkt Ammoniak im
Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, gelöst ist. Denkbar ist
30 aber auch, dass eine Vorstufe des Ammoniaks im Lösungsmittel gelöst wird unter Freisetzung von Ammoniak. Die Vorstufe ist beispielsweise Harnstoff. Unter Erhitzen des Harnstoffs wird Ammoniak freigesetzt.

35 In einer weiteren Ausgestaltung wird zum Bereitstellen der Vorstufe nach dem Fällern der Vorstufe ein Reifen der Vorstufe durchgeführt. Während des Reifens kommt es zu verstärktem

Kristallwachstum der Primärpartikel oder zur verstärkten Aggregationsbildung der Primärpartikel zu den Leuchtstoffpartikeln.

- 5 Das Reifen erfolgt insbesondere bei einem pH-Wert von einschließlich 5,5 bis einschließlich 6,5. Das Reifen wird insbesondere bei einer Reifungstemperatur durchgeführt, die aus dem Bereich von einschließlich 20°C bis einschließlich 90°C ausgewählt wird.

10 Zum Erzeugen der Primärpartikel und/oder zum Bilden der Leuchtstoffpartikel wird insbesondere ein Kalzinieren durchgeführt. Während des Kalzinierens kann es zur verstärkten Aggregationsbildung zwischen den Primärpartikeln
15 kommen. Vorzugsweise wird das Kalzinieren bei einer Kalzinierungstemperatur durchgeführt, die aus dem Bereich von einschließlich 1200°C bis einschließlich 1700°C ausgewählt wird. Insbesondere beträgt die Kalzinierungstemperatur bis zu 1500°C.

20 An das Kalzinieren können sich weitere Verarbeitungsschritte anschließen. Beispielsweise werden die erhaltenen (Roh-) Leuchtstoffpartikel zusätzlich gemahlen.

25 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen Figuren wird die Erfindung im Folgenden näher beschrieben. Die Figuren sind schematisch und stellen keine
30 maßstabsgetreuen Abbildungen dar.

Figur 1 zeigt schematisch ein Leuchtstoffpartikel, das aus einer Vielzahl von Primärpartikeln besteht;

35 Figur 2a bis 2c zeigen jeweils eine REM-Aufnahme eines Leuchtstoffpulvers;

8

Figur 3 zeigt einen Leuchtstoffkörper mit dem Leuchtstoffpulver (Figur 3a), und konkret eine LED (Figur 3b) mit derartiger Anordnung;

5 Figur 4 zeigt ein Verfahren zum Herstellen des Leuchtstoffpulvers;

Figur 5 zeigt die dem Verfahren zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen.

10

Beste Art zur Ausführung der Erfindung

Das Leuchtstoffpulver 1 besteht aus einer Vielzahl von Leuchtstoffpartikeln 2 (Figuren 1 und 2). Die Leuchtstoffpartikel 2 verfügen über eine sphärische oder zumindest im wesentlichen sphärische Gestalt 11. Insbesondere weicht ein beliebig orientierter Durchmesser nicht mehr als 30 % vom maximalen Durchmesser ab, siehe Figur 1. Der mittlere Leuchtstoffpartikeldurchmesser 3 der Leuchtstoffpartikel beträgt etwa 3 μm . Die einzelnen Leuchtstoffpartikel 2 bestehen jeweils aus einem Aggregat oder auch Agglomerat 12 einer Vielzahl von Primärpartikeln 4. Die Primärpartikel weisen dabei mittlere Primärpartikeldurchmesser 5 von etwa 0,5 μm auf. Die Leuchtstoffpartikel 2 bestehen im Wesentlichen nur aus den Primärpartikeln 4. Zudem weisen die Leuchtstoffpartikel 2 Poren 6 mit einer mittleren Porengröße 7 von etwa 0,5 μm auf. Die Poren 6 sind offen.

30 Die genannten Partikeldurchmesser werden beispielsweise im Falle der Primärpartikel, bzw. bei eher kleineren Durchmessern, als Äquivalentdurchmesser mittels optisch oder elektronenmikroskopisch (beispielsweise REM) erfasster Partikelbilder und im Falle der Leuchtstoffpartikel, bzw. bei 35 eher größeren Durchmessern, als Äquivalentdurchmesser aus Laserbeugungsmessungen verstanden. In guter Näherung kann davon ausgegangen, dass die beiden unterschiedlichen

Verfahren zur Erfassung von Äquivalentdurchmessern ähnliche bis identische Ergebnisse bei ein- und derselben Probe liefern, wenn die Pulverproben optimal für die Messung vorbereitet sind.

- 5 Die Primärpartikel 4 bestehen aus einem Yttrium-Aluminium-Granat mit der Zusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}$. Die Primärpartikel 4 sind mit dem Seltenerdmetall Cer dotiert. Cer ist zu 0,5 mol % enthalten. Die Primärpartikel 4 bilden eine einzige Phase mit der genannten Zusammensetzung.
- 10 Gemäß dem Verfahren zum Herstellen des Leuchtstoffpulvers 1 (Figur 4, 40) wird zunächst eine Vorstufe der Primärpartikel bereitgestellt (Figur 4, 41). Die Vorstufe besteht aus einem Pulvergemisch aus Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) und
- 15 Yttriumhydroxid ($Y(OH)_3$). Dazu werden Aluminiumhydroxid und Yttriumoxid getrennt voneinander in konzentrierter Schwefelsäure gelöst (Figur 5, 51 und 52). Zur Beschleunigung des Lösens wird die Temperatur erhöht. Die beiden erhaltenen, schwefelsauren Metallsalzlösungen werden filtriert. Es wird
- 20 jeweils die Konzentration an Aluminium beziehungsweise Yttrium bestimmt. Im Weiteren werden die Lösungen entsprechend der benötigten stöchiometrischen Messungen miteinander vermischt. Danach wird ein Fällen der entsprechenden Hydroxide mit einer basischen Ammoniaklösung
- 25 durchgeführt (Figur 5, 53). Die Ammoniaklösung besteht aus in destilliertem Wasser gelösten Ammoniak (NH_3). Zum Fällen wird die Ammoniaklösung tropfenweise zur schwefelsauren Lösung der Metallsalze zugegeben. Der dabei erhaltene Niederschlag wird mit 10°C kaltem, destilliertem Wasser gewaschen. Da eine
- 30 bestimmte Menge an Aluminium durch das Wasser ausgewaschen wird, ist bei der Mischung der schwefelsauren Metallsalzlösungen darauf zu achten, dass Aluminium im Überschuss zugeführt wird. Der Niederschlag wird filtriert und bei 150°C für zehn Stunden getrocknet. Des Weiteren wird
- 35 ein Kalzinieren des Niederschlags in Gegenwart von Formiergas, das zu 95 vol% aus Stickstoff (N_2) und 5 vol% Wasserstoff (H_2) besteht, durchgeführt (Figur 5, 54). Das

10

Kalzinieren erfolgt bei 1200°C für eine Dauer von etwa zwei Stunden. Beim Kalzinieren werden die Primärpartikel aus der Vorstufe gebildet (Figur 4, 42). Gleichzeitig werden die Leuchtstoffpartikel des Leuchtstoffpulvers durch Agglomerieren der Primärpartikel gebildet (Figur 4, 43). Es wird ein Leuchtstoffpulver mit einer hohen Lumineszenzeffizienz erhalten.

Das Leuchtstoffpulver 1 wird in einem Leuchtstoffkörper 10 eingesetzt (Figur 3a in schematischer Darstellung). Der Leuchtstoffkörper 10 meint vor allem ein leuchtstoffhaltiges Gerät wie insbesondere eine Konversions-LED. Derartige LEDs sind auch unter dem Begriff LUKOLED bekannt. Mit Hilfe des Leuchtstoffpulvers 1 wird Anregungslicht 8, also Licht (oder auch kurzwellige Strahlung), das primär von einem Chip emittiert wird, zum Teil oder vollständig in Emissionslicht (Lumineszenz) 9 überführt. Diese Lumineszenz wird oft auch Sekundäremission genannt.

Ein konkretes Beispiel eines Leuchtstoffkörpers ist der Einsatz des Leuchtstoffpulvers in einer weißen, oder auch farbigen, LED zusammen mit einem InGaN-Chip. Der beispielhafte Aufbau einer derartigen Lichtquelle ist in Figur 3b explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 460 nm (blau) mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 12,13, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 18 im Bereich einer Ausnehmung 19 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 13 ist über einen Bonddraht 14 mit dem Chip 15 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 15 dient. Die Ausnehmung 19 ist mit einer Vergussmasse 25 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikongießharz (oder auch Epoxidgießharz) (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 16 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind

gelbemittierender YAG:Ce gemäß der vorliegenden Erfindung oder eine Mischung aus zwei (oder auch mehr) Pigmenten, die grün und rot emittieren. Beispielsweise ist ein geeigneter grün emittierender Leuchtstoff ein Ce-dotierter Yttriumgranat, der neben Al auch Anteile an Ga und/oder Sc am Gitterplatz des Aluminiums enthält. Ein Beispiel für einen rot emittierenden Leuchtstoff ist ein Eu-haltiges Nitrid. In beiden Fällen mischt sich das Sekundärlicht des Leuchtstoffs mit dem Primärlicht des Chips zu weiß. Eine farbige LED wird beispielsweise durch Verwendung eines YAG:Eu als Leuchtstoff für die Anregung durch einen UV-emittierenden Chip erzielt.

Überraschend hat sich gezeigt, dass durch besonders sorgfältige Wahl der Partikelgröße d_{50} des Leuchtstoffs besondere Vorteile bei Konversions-LEDs erzielt werden können. Eine hohe Effizienz lässt insbesondere im Bereich zwischen 0,2 und 1,0 μm mittlerer Partikelgröße d_{50} beobachten. Dabei wird bewusst eine möglichst hohe Streuung in Kauf genommen, in Abkehr von bisherigen Vorstellungen, während gleichzeitig das Verhältnis Absorption:Streuung erhöht wird. Ideal ist die Wahl von d_{50} in der Nähe der maximalen Streuung, bezogen auf die primär einfallende Strahlung. In der Praxis haben sich auch noch Abweichungen von bis zu 20 % gut bewährt. Abweichungen bis zu 50 % liefern häufig immer noch zufriedenstellende Ergebnisse. Grundsätzlich lässt sich damit eine LED mit hoher Absorption des vor die primäre Strahlungsquelle angebrachten Leuchtstoffs erzielen.

Figur 6a zeigt beispielhaft, dass bei vielen Leuchtstoffen die Streuung zu kleineren Partikeldurchmessern unter 1 μm hin zunimmt. Sie kann sich typisch bis um einen Faktor 5 erhöhen. Dies erlaubt eine perfekte Homogenisierung der insgesamt abgegebenen Strahlung, was vor allem bei Mischlicht-LEDs von besonderer Bedeutung ist. Damit ist gemeint, dass die primäre Strahlung der LED nicht vollständig konvertiert wird, sondern selbst noch zur effektiv genutzten Strahlung direkt beiträgt. Ein konkretes Beispiel ist ein primär blau emittierender

Chip, der zusammen mit einem gelb emittierenden Leuchtstoff verwendet wird. beide Strahlungsarten kommen dann aus unterschiedlichen Raumbereichen. Um diesen Eindruck zu verwischen, mussten bisher sogar extra streuende Füllpartikel dem Verguss beigefügt werden, was zum einen aufwendig ist, 5 zum anderen die Effizienz eher mindert. Insbesondere ist dieser Aufbau von Bedeutung, wenn mehr als ein Leuchtstoff zur teilweisen Konversion genutzt wird, also beispielsweise bei einem System mit blauer Primärstrahlung, das teilweise von einem grünen und teilweise von einem roten Leuchtstoff 10 konvertiert wird, im Sinne einer auf dem RGB-Mischungsprinzip basierten weißen LED. Typische maximale Streuungen treten bei 0,2 bis 0,5 μm auf. dabei erhöht sich die Streuintensität um einen typischen Faktor 2 bis 5 gegenüber einem Wert von 1,5 μm . dessen Wert ändert sich zu hohen Durchmessern hin (2 bis 15 μm) kaum mehr.

Figur 6b zeigt beispielhaft, dass die Absorption zu kleineren Partikeldurchmessern D hin zunimmt und ein mehr oder minder ausgeprägtes Maximum bei etwa 0,1 bis 0,3 μm durchläuft. Die 20 Absorption ist hier teilweise mehr als 5 mal größer als bei etwa 2 μm und mindestens doppelt so groß wie bei 1 μm . Wählt man die Partikelgröße in diesem Bereich, steigt das Verhältnis Absorption:Streuung zu kleineren 25 Partikeldurchmessern hin von 2 μm bis hinab zu 0,2 μm kontinuierlich an. Das bedeutet eine Reduzierung der Streuverlust und eine erhöhte Effizienz. Zwar nimmt man u.U. dabei die erhöhte Streuung in Kauf, es ergibt sich damit aber eine hocheffiziente LED mit homogenem Abstrahlungsverhalten. 30 Die höhere Streuung führt zu einer besseren und homogenen Indikatrix von blau/gelb.

Ansprüche:

1. Leuchtstoffpulver (1), das Leuchtstoffpartikel (2) mit
einer aus dem Bereich von einschließlich 0,1 μm ,
5 insbesondere 0,5 μm , bis einschließlich 5,0 μm
ausgewählten mittleren Leuchtstoffpartikelgröße (3)
aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Leuchtstoffpartikel (2) Primärpartikel (4) mit einer
10 aus dem Bereich von einschließlich 0,1 μm bis
einschließlich 1,0 μm ausgewählten mittleren
Primärpartikelgröße (5) aufweisen.
2. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 1, bei dem die
15 Leuchtstoffpartikel eine sphärische oder im wesentlichen
sphärische Gestalt aufweisen.
3. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die
Leuchtstoffpartikel (2) im Wesentlichen nur aus den
20 Primärpartikeln (4) bestehen.
4. Leuchtstoffpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei
dem die Primärpartikel (4) im wesentlichen eine einzige
Phase bilden.
- 25 5. Leuchtstoffpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei
dem die Primärpartikel (4) einen Granat aufweisen.
6. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 5, bei dem der Granat
eine Zusammensetzung $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ aufweist, wobei A und B
30 dreiwertige Metalle sind, insbesondere ist A mindestens
eines der Elemente Y, Gd, La, Tb, und B mindestens eines
der Elemente Al, Ga, In.
- 35 7. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 6, bei dem die
Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ist.

14

8. Leuchtstoffpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Primärpartikel (4) mindestens eine Dotierung mit einem Seltenerdmetall aufweisen.
- 5 9. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 8, bei dem das Seltenerdmetall aus der Gruppe Cer und/oder Gd und/oder La und/oder Tb und/oder Pr und/oder Eu ausgewählt ist.
- 10 10. Leuchtstoffpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Leuchtstoffpartikel (2) Poren (6) aufweisen mit einer aus dem Bereich von einschließlich 0,1 μm bis einschließlich 1,0 μm ausgewählten mittleren Porengröße (7).
- 15 11. Leuchtstoffpulver nach Anspruch 10, bei dem die mittlere Porengröße (7) etwa 0,5 μm beträgt.
- 20 12. Leuchtstoffpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Leuchtstoffpartikel (2) eine aus dem Bereich von einschließlich 40% bis einschließlich 70% einer theoretischen Dichte ausgewählte Leuchtstoffpartikeldichte aufweisen.
- 25 13. Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 12 mit den folgenden Schritten:
- a) Bereitstellen zumindest einer Vorstufe der Primärpartikel,
- b) Erzeugen der Primärpartikel aus der Vorstufe der Primärpartikel und
- 30 c) Bilden der Leuchtstoffpartikel des Leuchtstoffpulvers aus den Primärpartikeln.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Vorstufe aus der Gruppe Metallhydroxid und/oder Metalloxid ausgewählt wird.

15

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei zum Bereitstellen der Vorstufe ein chemisches Fällern der Vorstufe aus einer Metallsalzlösung eines Metallsalzes durchgeführt wird.

5

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Metallsalz aus der Gruppe Metallhalogenid und/oder Metallsulfat ausgewählt wird.

10 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei eine saure Metallsalzlösung und zum Fällern ein basisches Fällungsreagenz verwendet werden.

15 18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das basische Fällungsreagenz tropfenweise zur sauren Metallsalzlösung oder die saure Metallsalzlösung tropfenweise zum basischen Fällungsreagenz gegeben wird.

20 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei als saure Metallsalzlösung eine schwefelsaure Metallsalzlösung verwendet wird.

25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei als basisches Fällungsreagenz eine Ammoniaklösung verwendet wird.

30 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei zum Bereitstellen der Vorstufe nach dem Fällern der Vorstufe ein Reifen der Vorstufe durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das Reifen bei einem pH-Wert von einschließlich 5,5 bis einschließlich 6,5 durchgeführt wird.

35 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei das Reifen bei einer Reifungstemperatur durchgeführt wird, die aus dem

16

Bereich von einschließlich 20°C bis einschließlich 90°C ausgewählt wird.

- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, wobei zum Erzeugen der Primärpartikel und/oder zum Bilden der Leuchtstoffpartikel ein Kalzinieren durchgeführt wird.
- 10 25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das Kalzinieren bei einer Kalzinierungstemperatur durchgeführt wird, die aus dem Bereich von einschließlich 1200°C bis einschließlich 1700°C ausgewählt wird.
- 15 26. Leuchtstoffkörper (10) mit einem Leuchtstoffpulver (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Umwandeln eines Anregungslichts (8) in ein Emissionslicht (9).
- 20 27. Leuchtstoffkörper nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoffkörper eine Konversions-LED ist.
- 25 28. Konversions-LED, mit einem Chip, der primäre Strahlung einer ersten Wellenlänge, insbesondere mit einer Peakemissionswellenlänge von 430 bis 490 nm, emittiert, und mindestens einem Leuchtstoff, der zumindest einen Teil der primären Strahlung absorbiert und bei einer anderen Wellenlänge als Sekundärstrahlung emittiert, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße d_{50} des Leuchtstoffs im Bereich 0,2 bis 1,0µm liegt.
- 30 29. Konversions-LED nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich des größten Maximums der Absorption der primären Strahlung liegt, und höchstens um 50 %, bevorzugt höchstens 20 %, von diesem abweicht.
- 35 30. Konversions-LED nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Chip blaue Strahlung emittiert,

17

die von mindestens einem Leuchtstoff teilweise absorbiert wird, der diese Strahlung in längerwellige Strahlung umwandelt, insbesondere so dass die LED weiß emittiert.

FIG 1

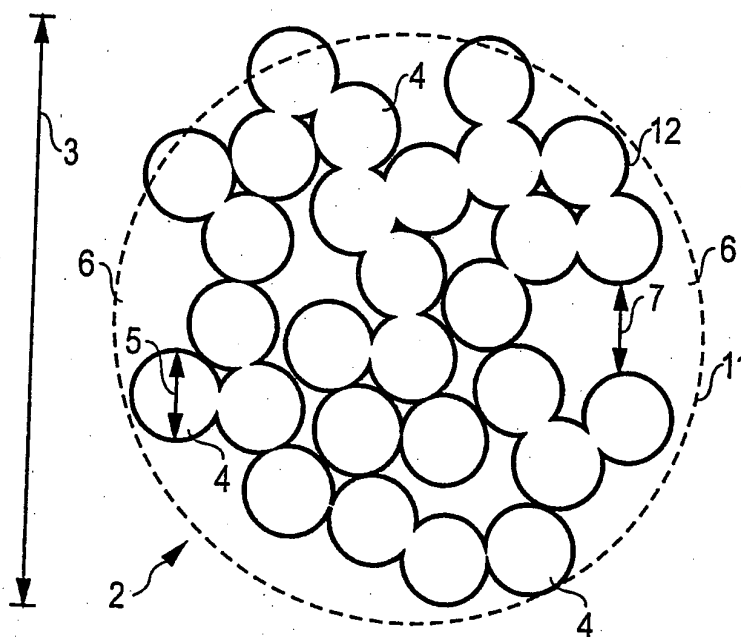


FIG 3_a

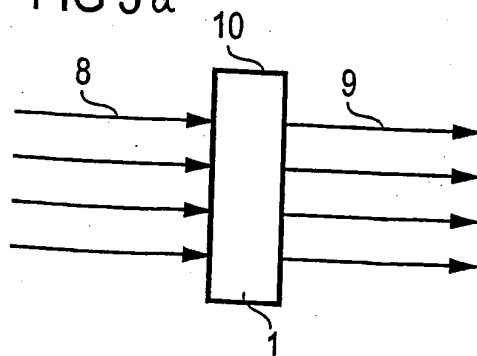


FIG 2A

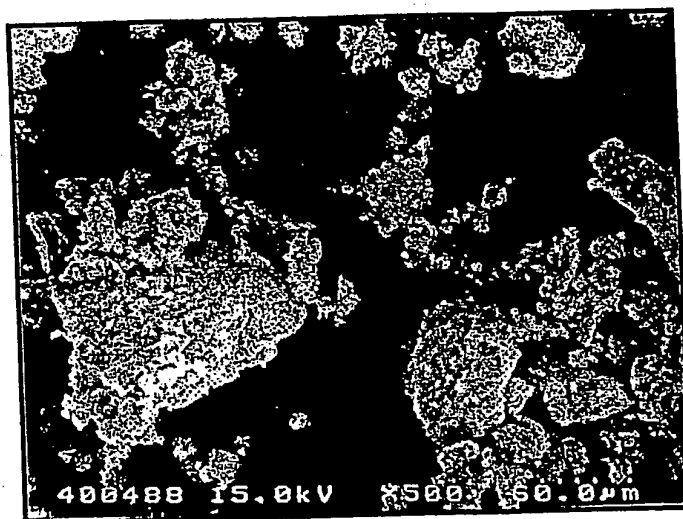


FIG 2B

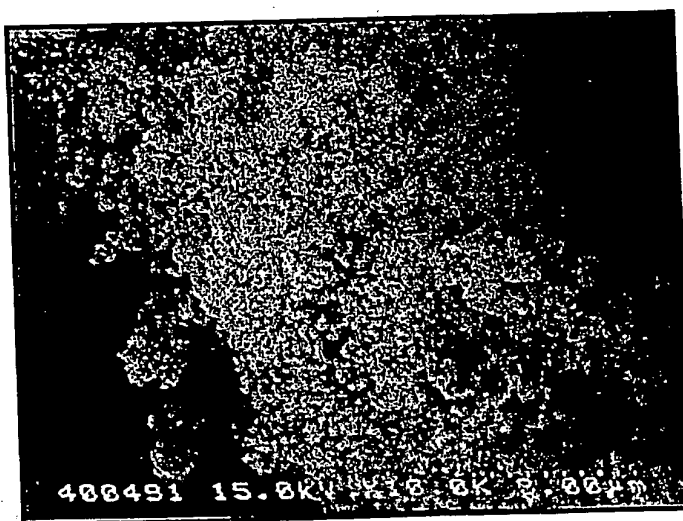
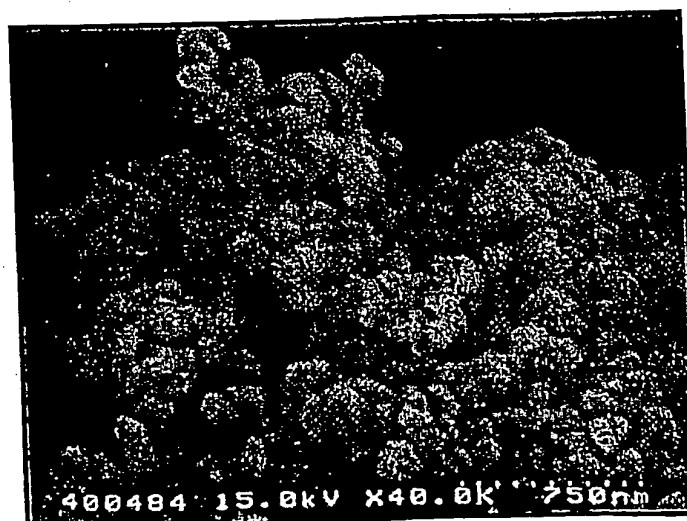


FIG 2C



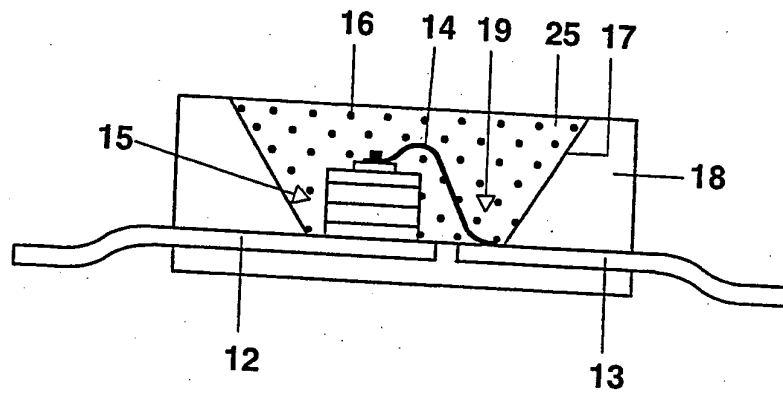


FIG. 3b

FIG 4

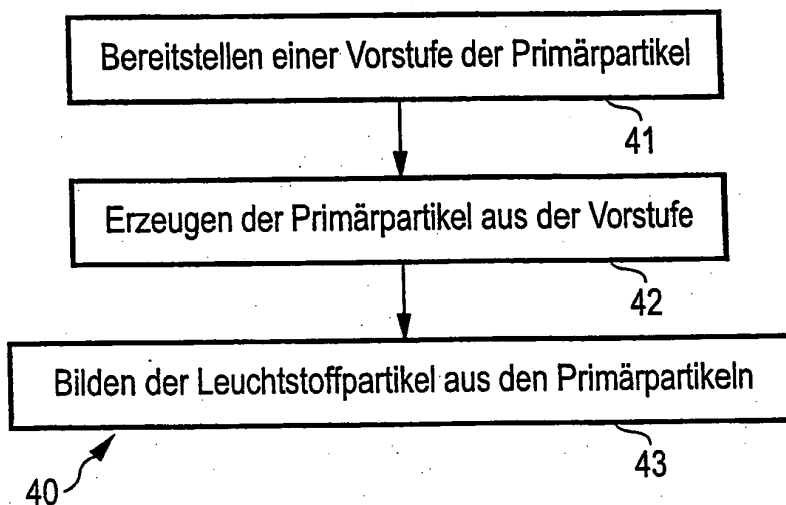
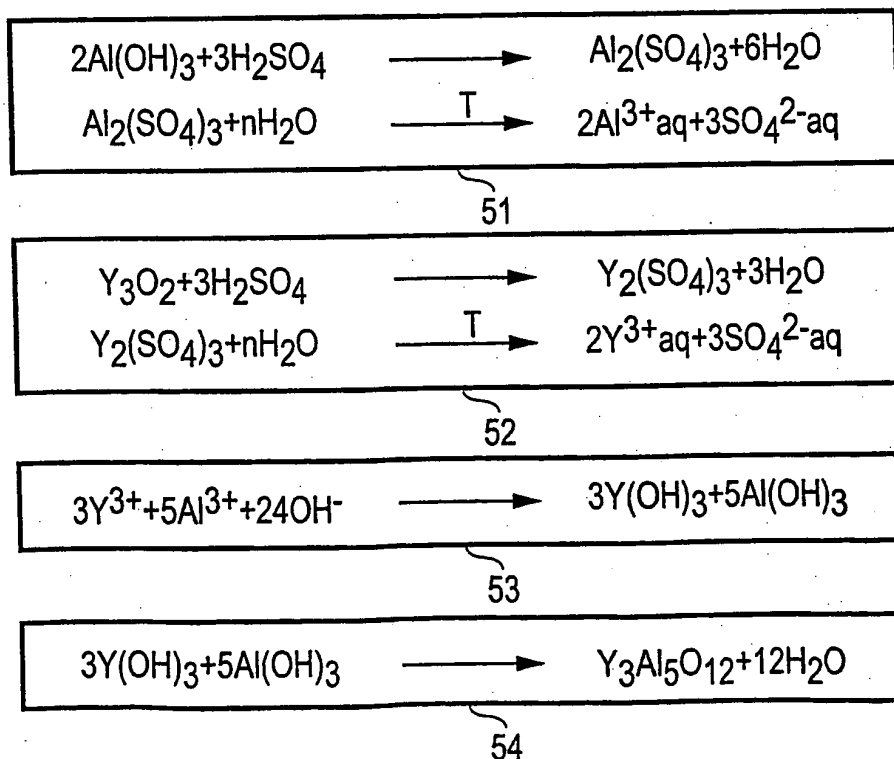


FIG 5



5 / 5

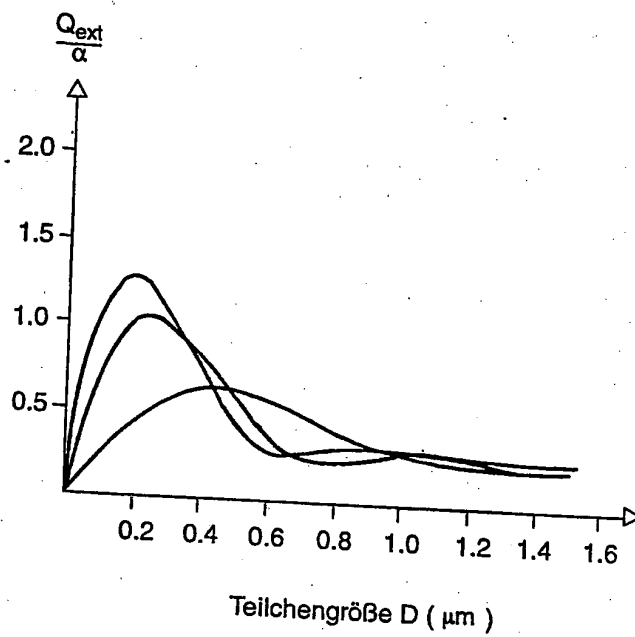
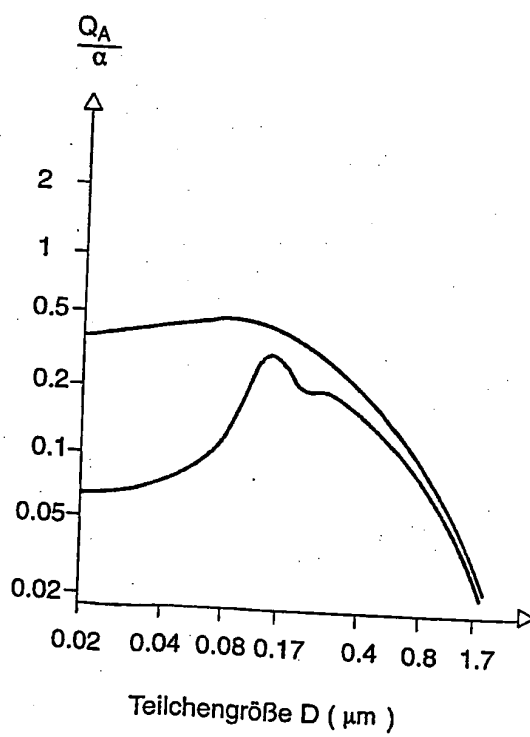


FIG. 6a



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/01749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K11/80 H01L51/20 C09K11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 270775 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE), 2 October 2001 (2001-10-02) abstract	1-7, 13-26
P, A	EP 1 217 057 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26 June 2002 (2002-06-26) the whole document -/-	1, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2003

Date of mailing of the international search report

02/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot-Onillon, M-C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/01749

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 200235 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2002-311230 XP002255354 & JP 2002 029742 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO KK) 29 January 2002 (2002-01-29) abstract </p>	1-7,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/01749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001270775 A	02-10-2001	NONE	
EP 1217057 A	26-06-2002	JP 2002194346 A CN 1362466 A EP 1217057 A2 US 2002088963 A1	10-07-2002 07-08-2002 26-06-2002 11-07-2002
JP 2002029742 A	29-01-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01749

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K11/80 H01L51/20 C09K11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 02, 2. April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 270775 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE), 2. Oktober 2001 (2001-10-02) Zusammenfassung	1-7, 13-26
P, A	EP 1 217 057 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26. Juni 2002 (2002-06-26) das ganze Dokument -/-	1,13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot-Onillon, M-C.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01749

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200235 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2002-311230 XP002255354 & JP 2002 029742 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO KK) 29. Januar 2002 (2002-01-29) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-7, 13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001270775 A	02-10-2001	KEINE	
EP 1217057 A	26-06-2002	JP 2002194346 A	10-07-2002
		CN 1362466 A	07-08-2002
		EP 1217057 A2	26-06-2002
		US 2002088963 A1	11-07-2002
JP 2002029742 A	29-01-2002	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)